

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/082594 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B41M 5/26 丸の内 3 丁目 4 番 2 号 三菱製紙株式会社内 Tokyo (JP). 中山 晶 (NAKAYAMA, Akira) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号 三菱製紙株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03873
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2002-90614 2002 年 3 月 28 日 (28.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱製紙株式会社 (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 高木 克吉 (TAK-AGI, Katsuyoshi) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区
- (74) 代理人: 中村 静男 (NAKAMURA, Shizuo); 〒110-0016 東京都台東区台東 2 丁目 24 番 10 号 エスティビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): DE, JP, US.
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMAL RECORDING MATERIAL FOR OFFSET PRINTING

(54) 発明の名称: オフセット印刷用感熱記録材料

(57) Abstract: A thermal recording material of excellent offset printability, comprising a support and, superimposed thereon in sequence, a thermal recording layer and a protective layer containing a pigment component and a resin, which thermal recording material exhibits a transition amount of water, as measured on the surface of the protective layer at a contact time of 150 ms according to the Bristow's method, of 3 to 15 ml/m² and an angle of contact between protective layer surface and water of 60 to 100°.

(57) 要約:

支持体上に感熱記録層、顔料成分および樹脂を含有する保護層を
順次設けた感熱記録材料において、上記保護層表面のブリストー法による接
触時間 150 ms における水の転移量を 3 ml/m² ~ 15 ml/m² とし、
かつ該保護層表面と水との接触角を 60° ~ 100° とするオフセット印刷
適性に優れた感熱記録材料を提供する。

WO 03/082594 A1

明細書

オフセット印刷用感熱記録材料

【0001】

5 技術分野

本発明は感熱記録材料に関し、さらに詳しくはオフセット印刷適性に優れ、同時に好適な表面強度と感熱印字発色性を示す保護層を有する感熱記録材料に関するものである。

【0002】

10 背景技術

感熱記録材料は、一般に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性化合物（顕色剤）とを主成分とする感熱記録層を支持体上に設けたものであり、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光などで加熱することにより、染料前駆体と顕色剤とが瞬時反応し記録画像が得られるものである。このような感熱記録材料は、比較的簡単な装置で記録が得られ、保守が容易なこと、騒音の発生がないことなどの利点があり、計測記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピュータの端末機、ラベル、乗車券の自動販売機など広範囲の分野に利用されている。

【0003】

20 特に近年は、各種レシート、金融機関のCD/A T Mの利用明細書、ハンディターミナルによって発行されるガス、水道、電気料金等の領収書など、財務関係の記録用紙にも感熱記録材料が用いられるようになっている。これらに用いられる感熱記録材料には、感熱プリンターの感熱ヘッドへのカスの堆積量が少なく、その結果感熱ヘッドの清掃など保守点検を行わなくても長距離印
25 字において印字障害を生ずることがないことや、外部からの圧力、スクラッチ等により発色汚れが生じないこと（耐擦れかぶり性）、雨水に濡れても記録面が剥がれないこと（耐水性）が要求されていた（例えば、特開平2-169291号公報参照）。感熱ヘッドへのカスの堆積を低減させ、耐擦れかぶり性、耐水性などを改善する目的から、感熱記録層上に保護層を形成する方法が一般

によく知られている（例えば、特開平 9-263049 号公報、特開平 10-147059 号公報、特開平 5-294067 号公報参照）。

【0004】

一方、前述の財務関係の記録用紙に用いられる感熱記録材料においては、オフセット印刷を施す必要が多く、特に湿し水を用いた平版オフセット印刷適性に優れた感熱記録材料の要望が高まっている。しかしながら、上述の保護層を形成した場合、そのほとんどが樹脂で構成されるため、耐ピッキング性は有するものの、インキ着肉性や適度な吸水性に劣り、オフセット印刷に不適であるとされていた。保護層を形成した感熱記録材料のオフセット印刷適性を改良する方法として、下塗り層および保護層のバインダーを特定する方法、および水との接触角とアマニ油との接触角に特定の関係を有する記録材料などが知られているが十分ではない（例えば、特開平 7-149048 号公報、特開平 4-82777 号公報参照）。

【0005】

15 発明の開示

本発明の目的は、支持体上に感熱記録層と保護層を順次設けた感熱記録材料において、オフセット印刷適性に優れ、同時に表面強度や感熱印字特性に優れた感熱記録材料を提供することである。

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、保護層表面の水の転移量と、保護層表面と水との接触角が一定の範囲内にある場合に、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

(1) 支持体上に、熱により発色する感熱記録層、顔料および樹脂を含有する保護層を順次設けた感熱記録材料において、前記保護層表面のプリストー法による接触時間 150ms における水の転移量が $3\text{ ml/m}^2 \sim 15\text{ ml/m}^2$ であり、かつ前記保護層表面と水との接触角が $60^\circ \sim 100^\circ$ であることを特徴とするオフセット印刷用感熱記録材料、

(2) 前記保護層表面のプリストー法による接触時間 150ms における水の転移量が $7\text{ ml/m}^2 \sim 10\text{ ml/m}^2$ である上記 (1) に記載のオフセット

印刷用感熱記録材料、

(3) 前記保護層表面と水との接触角が $70^{\circ} \sim 90^{\circ}$ である上記(1)に記載のオフセット印刷用感熱記録材料、

5 (4) 前記保護層表面の触針式3次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値 0.8 mm での塗工方向の中心面平均粗さ(SRa)が $0.6\text{ }\mu\text{ m} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ である上記(1)に記載のオフセット印刷用感熱記録材料、

(5) 前記保護層表面の触針式3次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値 0.8 mm での塗工方向の中心面平均粗さ(SRa)が $0.6\text{ }\mu\text{ m} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ である上記(1)に記載のオフセット印刷用感熱記録材料、

10 (6) 前記保護層がJIS-K-5101によって測定した吸油量が $200\text{ ml} / 100\text{ g} \sim 350\text{ ml} / 100\text{ g}$ である顔料を含有する上記(1)に記載のオフセット印刷用感熱記録材料、

(7) 前記保護層がJIS-K-5101によって測定した吸油量が $250\text{ ml} / 100\text{ g} \sim 300\text{ ml} / 100\text{ g}$ である顔料を含有する上記(1)に記載
15 のオフセット印刷用感熱記録材料、

(8) 前記保護層中の樹脂が水分散性樹脂および無変性ポリビニルアルコールの少なくとも一種であり、前記保護層の全固形分に対して $40\text{ 質量}\% \sim 70\text{ 質量}\%$ の顔料を含有する上記(1)、(2)、(4)、(6)の何れかに記載のオフセット印刷用感熱記録材料、

20 (9) 前記保護層表面のブリストー法による接触時間 150 ms における水の転移量が $7\text{ ml} / \text{m}^2 \sim 10\text{ ml} / \text{m}^2$ であり、前記保護層表面と水との接触角が $70^{\circ} \sim 90^{\circ}$ であり、かつ前記保護層表面の触針式3次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値 0.8 mm での塗工方向の中心面平均粗さ(SRa)が $0.7\text{ }\mu\text{ m} \sim 2.0\text{ }\mu\text{ m}$ であり、かつ前記保護層中の樹脂が水分散性
25 樹脂及び無変性ポリビニルアルコールの少なくとも一種であり、JIS-K-5101によって測定した吸油量が $250\text{ ml} / 100\text{ g} \sim 300\text{ ml} / 100\text{ g}$ である顔料を前記保護層の全固形分に対して $40\text{ 質量}\% \sim 70\text{ 質量}\%$ 含有する上記(1)に記載のオフセット印刷用感熱記録材料、

(10) 前記保護層中の樹脂が珪素変性ポリビニルアルコールであり、かつ保

護層が高分子型架橋剤および低分子型架橋剤を含有する上記(1)に記載のオフセット印刷用感熱記録材料、

(11) 前記高分子型架橋剤がグリシジル基を含有し、主鎖がポリアミドアミンである上記(10)に記載のオフセット印刷用感熱記録材料、

- 5 (12) 前記低分子型架橋剤がアルデヒド基を有する化合物である上記(10)に記載のオフセット印刷用感熱記録材料、

(13) 前記高分子型架橋剤がグリシジル基を含有し、主鎖がポリアミドアミンであり、かつ前記低分子型架橋剤がアルデヒド基を有する化合物である上記(10)に記載のオフセット印刷用感熱記録材料、

- 10 (14) 前記高分子型架橋剤を前記保護層中の樹脂の固形分に対して2質量%~10質量%含有し、前記低分子型架橋剤を前記保護層中の樹脂の固形分に対して2質量%~8質量%含有する上記(13)に記載のオフセット印刷用感熱記録材料、

(15) 前記保護層表面の触針式3次元表面粗さ計を用いて測定されるカット

- 15 オフ値0.8mmでの塗工方向の中心面平均粗さ(SRa)が0.6μm~2μmである上記(10)に記載のオフセット印刷用感熱記録材料、

(16) 前記保護層中に前記保護層の全固形分に対して10質量%~50質量%の顔料を含有する上記(10)に記載のオフセット印刷用感熱記録材料、および

- 20 (17) 前記保護層表面のブリストー法による接触時間150msにおける水の転移量が3ml/m²~10ml/m²であり、かつ前記保護層表面と水との接触角が70°~90°であり、かつ前記保護層表面の触針式3次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値0.8mmでの塗工方向の中心面平均粗さ(SRa)が0.6μm~2μmであり、かつ前記保護層が前記保護層の全固形分に対して10質量%~50質量%の顔料を含有する上記(13)に記載
- 25 のオフセット印刷用感熱記録材料に関する。

【0006】

発明を実施するための最良の形態

本発明の感熱記録材料は、支持体上に、熱により発色する感熱記録層、樹脂

および顔料を含有する保護層を順次設けたものであり、上記保護層表面のブリストー法（J. TAPPI 紙パルプ試験方法 NO. 51-87；以下単にブリストー法と称する）による接触時間 150 ms における水の転移量が $3 \text{ ml} / \text{m}^2 \sim 15 \text{ ml} / \text{m}^2$ であり、かつ上記保護層表面と水との接触角が $60^\circ \sim 100^\circ$ であるものである。

【0007】

まず、本発明の感熱記録材料における保護層の数値要件について説明する。紙などに対する水の浸透性を評価する方法としては、本発明におけるブリストー法の他に、従来よりステキヒトサイズ度試験、コブサイズ度試験が用いら

れている。ブリストー法は、下部にスリットを有するヘッドボックスから回転ホイール上の試験片に液体を転移させる方法であり、液体が紙に接した後の単位面積あたりの転移量は、時間の平方根に比例するという関係を利用した評価方法である。上記ステキヒトサイズ度試験やコブサイズ度試験に比べ、ブリストー法は 1 秒以下の瞬間的な塗層表面の吸水特性を正確に捉えることが可能であり、実際にオフセット印刷時の湿し水の浸透挙動を知る上で有効な指標となり得る。

【0008】

本発明の感熱記録材料において、保護層表面のブリストー法による接触時間 150 ms における水の転移量は、 $3 \text{ ml} / \text{m}^2 \sim 15 \text{ ml} / \text{m}^2$ に限定される。

保護層表面の水の転移量が $3 \text{ ml} / \text{m}^2$ 未満である場合、オフセット印刷時において、保護層表面に残った湿し水によりインキ着肉性が低下する。また、保護層表面の水の転移量が $15 \text{ ml} / \text{m}^2$ を超えると、湿し水の浸透による塗層強度の脆弱化を招く可能性がある。水の転移量は、好ましくは $7 \text{ ml} / \text{m}^2 \sim 10 \text{ ml} / \text{m}^2$ である。

【0009】

また本発明における接触角とは、 23°C 、50% RH 雰囲気下で蒸留水滴を保護層表面に滴下して 1 秒後に測定した接触角（ $^\circ$ ）をいう。本発明における接触角測定は、上述のブリストー法で捉えられる 1 秒以下の瞬間的な保護層表

面の吸水特性の他に、保護層表面の水に対する濡れ性を正確に捉えることが必要であり、実際にオフセット印刷時の湿し水が保護層表面に転移した際の挙動について知る上で有効な指標となり得る。本発明における接触角測定には、例えば協和界面科学(株)製FACE自動接触角計CA-Z型を用いることができる。

【0010】

本発明において、保護層表面における水の接触角は $60^\circ \sim 100^\circ$ に限定される。水の接触角が 60° 未満である場合、オフセット印刷時において、インキと水との置換が阻害され、インキ付きが悪化して画像部の濃度ムラや濃度低下が発生しやすくなり、また、 100° を超えると、非画像部に汚れが発生しやすくなる。水の接触角は、好ましくは $70^\circ \sim 90^\circ$ である。

【0011】

また、上記保護層表面の触針式3次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値 0.8 mm での塗工方向の中心面平均粗さ(SRa)は、好ましくは $0.6\text{ }\mu\text{m} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.6\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ である。かかる範囲とすることでインク吸収性、印刷画質及び感熱印字画質が良好な感熱記録材料を得ることが可能となる。

【0012】

本明細書で言う触針式3次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値 0.8 mm での中心面平均粗さ(SRa)とは、数1で規定されるものである。

【0013】

【数1】

$$SRa = \frac{1}{Sa} \int_0^{Wx} \int_0^{Wy} |f(x,y)| dx dy$$

数1において Wx は試料面域のX軸方向(塗工方向)の長さを表し、 Wy は試料面域のy軸方向(塗工方向と垂直な方向)の長さを表し、 Sa は試料面域の面積を表す。また、 $f(x,y)$ は xy 平面上の試料面の粗さを示す関数である。

【0014】

具体的には、例えば、触針式3次元表面粗さ計として、小坂研究所(株)製SE-3AK型機、解析装置として小坂研究所(株)製SPA-11型機を用い、カットオフ値 0.8 mm 、 $W_x = 20\text{ mm}$ 、 $W_y = 8\text{ mm}$ 、従って $S_a = 160\text{ mm}^2$ の条件で中心面平均粗さ(S_{Pa})を求めることができる。この
5 場合、X軸方向のデータ処理はサンプリングを500点行い、Y軸方向の走査は17線以上行われる。

【0015】

本発明におけるブリストー法による吸水特性と接触角特性、および中心面平均粗さ(S_{Ra})は、保護層を構成する材料の種類や配合比、さらには塗工方法、仕上げ方法などにより調整が可能である。
10

【0016】

ブリストー法による吸水特性を向上させる方法としては、例えばポリビニルアルコールなど親水性の樹脂を用いる、吸湿性に優れる顔料を用いる、顔料成分を多く用いる、塗工方法や仕上げ方法の調整により感熱紙の表面の粗さを細くするなどが挙げられる。
15

接触角を大きくする方法としては、疎水性の樹脂を用いる、表面を疎水処理した顔料を用いる、顔料成分を少なくする、架橋剤を添加して樹脂の成膜性を向上させる、WAXなど疎水性物質を添加する、塗工方法や仕上げの方法の調整により表面を平滑にするなどが挙げられる。しかしながら、これらの方法の実施は吸水特性を低下させることから、吸水特性と接触角特性の両方を最適化させることが重要であり、本発明ではこれらの方法を組み合わせて調整することにより吸水特性と接触角特性を最適化し、オフセット印刷適性が改良される。
20

【0017】

中心面平均粗さ(S_{Ra})を調整する方法としては、架橋剤の添加や加熱の調整により樹脂の成膜性を調整する、顔料の粒径や種類、量を調整する、塗工方法を調整する、カレンダーなどの仕上げ方法を調整するなどが挙げられる。
25

【0018】

本発明の感熱記録材料において、保護層は樹脂および顔料を含有するものである。

保護層に含有される樹脂としては、特に制限はなく、上記した保護層表面のブリストー法による吸水特性、水の接触角や、中心面平均粗さ（S R a）が所定の範囲内となるように後述する顔料等との関係において適宜選択されるが、水溶性樹脂または水分散性樹脂を用いることが好ましい。

- 5 水溶性樹脂または水分散性樹脂は、従来公知の水溶性樹脂または水分散性樹脂から適宜選択することができる。

- 水溶性樹脂としては、特に制限はないが、例えば、ポリビニルアルコールとして、アセトアセチル化変性ポリビニルアルコール、珪素変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールや無変性ポリビニルアルコールを用いることができ、また、デンプンまたはその誘導体、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン、キトサンの酸中和物などを用いることができ、好ましくは無変性ポリビニルアルコール、もしくは珪素変性ポリビニルアルコールを用いることができる。
- 10
- 15

20 【0019】

- 本発明における無変性ポリビニルアルコールとはポリ酢酸ビニル等を適度に加水分解もしくはけん化して得られるもので、アセトアセチル化変性などの変性処理を行っていないものであり、珪素変性ポリビニルアルコールとは分子内に珪素を含むポリビニルアルコールで、ポリビニルアルコールをシリル化したもの、ビニルエステルと珪素含有オレフィンモノマーを共重合した後にけん化したものなどを挙げることができる。
- 25

【0020】

水分散性樹脂としては、特に制限はないが、例えば、スチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタ

- ジェン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン、コア－シェル型アクリル系エマルジョンなどを挙げるこ
5 とができ、好ましくは三井化学（株）製バリアスターなどのコア－シェル型アクリル系エマルジョンが挙げられる。

上記の水溶性樹脂または水分散性樹脂は、単独、もしくは２種以上混合して用いることができる。

【００２１】

- 10 保護層に含有される顔料としては、特に制限はないが、例えば、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、重質炭酸カルシウムや沈降炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカなどの無
15 機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素－ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー等の有機顔料を挙げることもできる。好ましくは非晶質シリカ、炭酸カルシウムを挙げることもできる。顔料は単独、もしくは必要に応じ２種以上混合して用いることができる。

- 保護層に用いる顔料の平均粒径は、特に制限はないが、画像濃度を高めるた
20 めに２μm以下とすることが好ましい。

【００２２】

- 顔料としては、JIS-K-5101によって測定した吸油量が２００ml／１００g～３５０ml／１００gである顔料が好ましく、更に吸油量が２５
0 ml／１００g～３００ml／１００gである顔料がより好ましい。かかる
25 吸油量を有する顔料を用いることで、保護層表面の吸水特性とインキ着きのバランスが良好な感熱記録材料を得ることが可能となる。

【００２３】

保護層に用いられる顔料は、樹脂として水分散性樹脂および無変性ポリビニルアルコールの少なくとも一種を用いる場合には、保護層の全固形分に対して

40質量%～70質量%含有することが好ましい。また、上記保護層の樹脂に珪素変性ポリビニルアルコールを用いた場合には、保護層の全固形分に対して10質量%～50質量%用いることが好ましい。上記組成とすることで、良好な吸水特性とインキ付きのバランスをとることが可能となる。

5 【0024】

また、保護層へは、適宜架橋剤を添加して保護層の吸水特性を調整することができる。保護層に用いられる架橋剤としては、低分子型架橋剤および高分子型架橋剤を挙げることができる。

10 低分子型架橋剤としては、分子量300以下の低分子化合物を挙げることができる、アルデヒド基を有する化合物（ホルマリン等）、アジリジン、ジメチロールウレア、グアナミン類等を挙げることができるが、アルデヒド基を有する化合物が好ましい。

 【0025】

15 高分子型架橋剤としては、分子量が300より大きい高分子化合物を挙げることができる、例えばジアルデヒドデンプン、エポキシ樹脂類、高級カルボン酸類、N-メチロールメラミン樹脂、グリシジル基を含有し主鎖がポリアミドアミンである化合物等を挙げることができるが、グリシジル基を含有し主鎖がポリアミドアミンである化合物が好ましい。

20 保護層に高分子型架橋剤を用いた場合は、架橋効果により層強度が向上し、オフセット印刷適性を向上させるが、特にグリシジル基を含有し主鎖がポリアミドアミンである化合物を用いた場合には、よりオフセット印刷適性の向上を図ることが可能となる。

 【0026】

25 保護層における高分子型架橋剤の含有量は、樹脂の固形分に対して2質量%～20質量%、好ましくは2質量%～10質量%、より好ましくは2質量%～5質量%である。また、保護層における低分子型架橋剤の含有量は、樹脂の固形分に対して、好ましくは2質量%～8質量%である。

 【0027】

また、高分子型架橋剤と共に低分子型架橋剤を用いることで、保護層本来の

目的である記録面を保護する効果をより高めることが可能となり、保護層の必要塗工量を少なくでき、感熱発色性が高い感熱記録材料が得られるので好ましい。

- 5 この場合、高分子型架橋剤としてグリシジル基を含有し主鎖がポリアミドアミンである化合物、低分子型架橋剤としてアルデヒド基を有する化合物を用いることが好ましい。また、含有量は、高分子型架橋剤を保護層中の樹脂の固形分に対して2質量%～10質量%、低分子型架橋剤を保護層中の樹脂の固形分に対して2質量%～8質量%各々含有することが好ましい。

【0028】

- 10 また、保護層中の樹脂として珪素変性ポリビニルアルコールを用い、かつ高分子型架橋剤および低分子型架橋剤を含有した感熱記録材料において、保護層の全固形分に対して10質量%～50質量%の顔料を含有することによって更に表面の吸水特性やインキ着きなどのバランスが良好で、オフセット印刷適性が優れた感熱記録材料を得ることが可能となる。

15 【0029】

- 保護層へのその他の添加物としては、ヘッド摩耗防止、スティッキング防止などの目的でステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスタードワックスなどのワックス類を、また、ジオクチル
20 スルホコハク酸ナトリウムなどの分散剤、さらに界面活性剤、蛍光染料などを用いることもできる。

【0030】

- 保護層の固形分塗工量は、0.2～10 g/m²、好ましくは0.5～5 g/m²である。また、必要に応じて適宜2層以上の多層構造にすることもできる。
25 上記範囲とすることで、擦れかぶりと呼ばれるひっかき、擦れなどの摩擦熱による地肌の発色防止や、好適な熱応答性を得ることが可能となる。

【0031】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層について説明する。この感熱記録層は、一般に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性

化合物とを主成分とし、これらをバインダーなどに分散して得られる塗液を支持体上に塗布して得られるものである。使用時においては、感熱記録層が局所的に加熱されることにより染料前駆体と電子受容性化合物が瞬時に反応して記録画像が得られる。

- 5 感熱記録層に用いられる染料前駆体としては、特に制限はないが、一般に感熱記録材料、または感圧録材料に用いられているものを用いることができ、例えばトリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、キサンテン系化合物、チアジン系化合物およびスピロ系化合物を挙げることができる。

【0032】

- 10 (1) トリアリールメタン系化合物としては、例えば、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) - 6-ジメチルアミノフタリド (クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) フタリド、3- (p-ジメチルアミノフェニル) - 3- (1, 2-ジメチルインドール-3-イル) フタリド、3- (p-ジメチルアミノフェニル) - 3- (2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3- (p-ジメチルアミノフェニル) - 3- (2-フェニルインドール-3-イル) フタリド、3, 3-ビス (1, 2-ジメチルインドール-3-イル) - 5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (1, 2-ジメチルインドール-3-イル) - 6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (9-エチルカルバゾール-3-イル) - 5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (2-フェニルインドール-3-イル) - 5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3- (1-メチルピロール-2-イル) - 6-ジメチルアミノフタリドなどを挙げることができる。
- 15
- 20

【0033】

- (2) ジフェニルメタン系化合物としては、例えば、4, 4'-ビス (ジメチルアミノフェニル) ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミンなどを挙げることができる。
- 25

【0034】

- (3) キサンテン系化合物としては、例えば、ローダミンBアニリノラクタ

- ム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3,4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランなどを挙げる事ができる。

【0035】

- (4) チアジン系化合物としては、例えば、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルーなどを挙げる事ができる。

【0036】

- (5) スピロ系化合物としては、例えば、3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3,3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピランなどを挙げる事ができる。

染料前駆体は、単独または必要に応じて2種以上混合して使用することもできる。

【0037】

- 感熱記録層に用いられる電子受容性化合物としては、特に制限はないが、一般に感熱記録材料、または感圧記録材料に用いられる酸性物質を用いることができる。例えば、粘土物質、フェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体、
- 5 N, N' -ジアリルチオ尿素誘導体、N -スルホニル尿素などの尿素誘導体、またはそれらの金属塩などが使用される。

【0038】

- このような化合物の具体例としては、活性白土、ゼオライト、ベントナイトなどの粘土物質、4 -フェニルフェノール、4 -*t* -ブチルフェノール、4 -
- 10 ヒドロキシアセトフェノン、2, 2' -ジヒドロキシジフェニル、2, 2' -メチレンビス (4 -メチル - 6 - *t* -ブチルフェノール)、4, 4' -エチレンビス (2 -メチルフェノール)、1, 1 -ビス (4 -ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1 -ビス (4 -ヒドロキシフェニル) ペンタン、1, 1 -ビス (4 -ヒドロキシフェニル) ヘキサン、1, 1 -ビス (4 -ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、2, 2 -ビス (4 -ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 -ビス (4 -ヒドロキシフェニル) ヘキサン、2, 2 -ビス (4 -ヒドロキシフェニル) - 3 -エチルヘキサン、2, 2 -ビス (3 -クロロ - 4 -ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1 -ビス (4 -ヒドロキシフェニル) - 1 -フェニルエタン、1, 1 -ビス (4 -ヒドロキシフェニル) - 1 -フェニルプロ
- 20 パン、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' -シクロヘキシリデンビス (2 -イソプロピルフェノール)、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、4 -ヒドロキシ - 4' -メチルジフェニルスルホン、4 -ヒドロキシ - 4' -イソプロポキシジフェニルスルホン、4 -ヒドロキシ - 4' -*n* -プロポキシジフェニルスル
- 25 ホン、4 -ヒドロキシ - 4' -ベンジルオキシジフェニルスルホン、ビス (3 -アリル - 4 -ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3 -クロロ - 4 -ヒドロキシフェニル) スルホン、2, 4 -ビス (フェニルスルホニル) フェノール、ビス (3 -クロロ - 4 -ヒドロキシフェニル) スルフィド、4, 4' -チオビス (2 -*t* -ブチル - 5 -メチルフェノール)、2, 2' -ビス (4 -ヒドロ

- キシフェニルチオ) ジエチルエーテル、1, 7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ) - 3, 5-ジオキサヘプタン、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) 酢酸エステル類、没食子酸アルキルエステル類、サリチルアニリド、5-クロロサリチルアニリド、ノボラック型フェノール樹脂、変性テルペンフェノール樹脂などのフェノール性化合物、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸クロロベンジルなどのヒドロキシ安息香酸エステル、安息香酸、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、5-シクロヘキシルサリチル酸、3, 5-ジ-*t*-ブチルサリチル酸、3, 5-ジ-*t*-ノニルサリチル酸、3, 5-ジドデシルサリチル酸、3-メチル-5-*t*-ドデシルサリチル酸、3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル) サリチル酸、3-メチル-5-(α -メチルベンジル) サリチル酸、4-*n*-オクチルオキシカルボニルアミノサリチル酸、4-{2-(4-メトキシフェノキシ) エトキシ}サリチル酸、酒石酸、ショウ酸、ホウ酸、クエン酸、アテアリン酸などの有機酸、或いはこれらの亜鉛、ニッケル、アルミニウム、カルシウムなどの金属塩、ビス{4-(4-メチルフェニル) スルホニルアミノカルボニルアミノフェニル}メタンなどの尿素誘導体、チオ尿素誘導体など公知の化合物が挙げられる。これ等の化合物は、単独、もしくは必要に応じ2種以上混合して使用することができる。

【0039】

- 本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層は、その熱応答性を向上させるために熱可融性化合物を含有させることもできる。熱可融性化合物としては、特に制限はないが、60℃～180℃の融点を有するものが好ましく、80℃～140℃の融点を持つものがより好ましい。

【0040】

このような熱可融性化合物の具体例としては、ステアリン酸アミド、*N*-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、*N*-ステアリルステアリン酸アミド、エ

- チレンビスステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビス水添牛脂脂肪酸アミド、リシノール酸アミドなどの脂肪酸アミド類、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、カルナバワックスなどの合成、および天然ワックス類、N-ステアリル尿素などの脂肪族尿素化合物、2-ベンジルオキシナフタレン、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル、2, 2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(フェノキシメチル)ベンゼン、ナフチルエーテル誘導体、アントリルエーテル誘導体、脂肪族エーテルなどのエーテル化合物、アジピン酸ジフェニル、蔞酸ジ(4-メチルベンジル)エステル、蔞酸ジベンジル、蔞酸ジ(4-クロルベンジル)エステル、炭酸ジフェニル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、ベンゼンスルホン酸フェニルエステル、4-アセチルアセトフェノンなどのエステル化合物、m-ターフェニル、4-ベンジルビフェニル、4-アセチルビフェニル、4-アリルオキシビフェニルなどのビフェニル誘導体、ビス(4-アリルオキシフェニル)スルホン、アセト酢酸アニリド、4-メチルアセトアニリド、脂肪酸アニリド類など公知の熱可融性化合物が挙げられる。これらの熱可融性化合物は、単独または必要に応じて2種以上混合して使用することができる。

【0041】

- 20 熱可融性化合物の添加量は上記電子受容性化合物に対し質量比で0.3～2倍が好ましい範囲であり、より好ましい範囲は0.5～1.5倍である。本範囲とすることで熱応答性、発色画像の飽和濃度、ならびに地肌の白色度など基本特性が良好な感熱記録材料が得られる。

【0042】

- 25 その他、感熱記録層には、顔料として、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカなどの無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素ホルマ

リン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダーなどの有機顔料を使用することができる。

【0043】

感熱記録層へのその他の添加剤としては、加熱印字ヘッドの摩耗防止、またはスティッキング防止などの目的でステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスタードワックスなどのワックス類、また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどの分散剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、さらに界面活性剤、蛍光染料などを必要に応じて添加することができる。

【0044】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層には、バインダーとして、種々の水溶性高分子樹脂または水分散性高分子樹脂を用いることができる。

これらの高分子樹脂としては特に制限はないが、例えば、デンプン類、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ゼラチン、カゼインなどのプロテイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩などの水溶性バインダー、およびスチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタンなどの水分散性バインダーなどが挙げられる。これらのバインダーは、単独、もしくは必要に応じ2種以上混合して使用することができる。

【0045】

感熱記録層に含まれる染料前駆体、電子受容性化合物などの発色成分および熱可融性化合物、顔料、バインダーなどの添加成分は、分散媒中に分散された分散液として支持体上に塗布、乾燥される。この分散液は、発色成分と他の添加成分を乾式粉碎して分散媒中に分散する方法、または発色成分と他の添加成分を分散媒に混入し湿式粉碎する方法などにより得られる。

【0046】

上記分散液中の発色成分を構成する化合物の平均粒子径は、通常 $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.05\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ である。

10 この範囲とすることで感熱記録層の透明度、および発色性に優れた感熱記録材料を得ることができる。

【0047】

感熱記録層の塗工量は、通常染料前駆体の固形分塗工量で $0.1\sim 2\text{ g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.15\sim 1.5\text{ g/m}^2$ である。この範囲とすることで経済的に不利となることなく、十分な発色感度を得ることができる。

15

【0048】

本発明の感熱記録材料は、必要に応じて支持体と感熱記録層の間に1種あるいは数種の顔料とバインダーからなるアンダーコート層を1層以上設けることができる。本発明の感熱記録材料がアンダーコート層を設けたものである場合、アンダーコート層の塗工量は、 $1\sim 30\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $3\sim 20\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

20

【0049】

アンダーコート層の顔料としては、特に制限はないが、焼成カオリン、ケイソウ土、タルク、カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカなどの無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素-ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダーなどの有機顔料を用いることが可能で、有機球状粒子、有機中空粒子なども用い

25

ることができる。好ましくは焼成カオリンが用いられる。

【0050】

- アンダーコート層のバインダーとしては、種々の水溶性高分子または水分散性高分子を用いることができる。その具体例としては、上記感熱記録層に用い
- 5 られるバインダーの具体例として記述したバインダーが挙げられる。バインダーは単独もしくは必要に応じ2種以上混合して用いることができる。

【0051】

- 本発明において、支持体としては、紙が主として用いられる。紙の他に各種織布、不織布、合成樹脂フィルム、合成樹脂ラミネート紙、合成紙、金属箔、
- 10 蒸着シート、あるいはこれらを貼り合わせなどで組み合わせた複合シートを任意に用いることができる。

【0052】

- 本発明の感熱記録材料は、支持体上に必要に応じてアンダーコート層を形成した後、順次、感熱記録層、保護層を形成することにより得られる。
- 15 保護層、感熱記録層またはアンダーコート層の形成方法は、特に限定されるものではなく、これらの層は従来公知の技術に従って形成することができる。具体的な例としては、エアナイフ塗工、ロッドブレード塗工、バー塗工、ブレード塗工、グラビア塗工、カーテン塗工、Eバー塗工などの方法により塗工液を塗工し、乾燥により保護層、感熱記録層またはアンダーコート層を形成させ
- 20 ることができる。

また、平版、凸版、フレキソ、グラビア、スクリーン、ホットメルトなどの方式による各種印刷機などによって感熱記録層、保護層等の各層を形成しても良い。

【0053】

- 25 また、必要に応じて、アンダーコート層塗工後、感熱記録層塗工後、または保護層塗工後、スーパーカレンダー処理をし、画質を向上させることもできる。

【0054】

本発明の感熱記録材料はオフセット印刷に用いられるが、特に湿し水を用い水と油（インキ）の反発性を利用して印刷する平版オフセット印刷に用いるこ

とができる。

【0055】

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例で、プリストー
5 法による水の転移量、接触角、中心面平均粗さ（S R a）、オフセット印刷適性、表面強度、感熱印字発色性は以下の方法により評価した。また、実施例および比較例で用いた試料において、%及び部はすべて質量基準を表し、塗工量は絶乾塗工量を表す。

【0056】

10 [プリストー法による水の転移量の測定]

23℃、50%RH雰囲気下で、東洋精機製作所（株）製プリストーテスターにて、30μlの0.1%kayafect red B（日本化薬（株）製直接染料）水溶液を注入した0.5mmスリット幅のヘッドボックスを使用し、保護層表面の接触時間150msにおける水の転移量を測定した。

15 【0057】

[接触角の測定]

23℃、50%RH雰囲気下で、協和界面科学（株）製FACE自動接触角計CA-Z型にて、蒸留水滴を保護層表面に滴下して1秒後の接触角を測定した。

20 【0058】

[中心面平均粗さ（S R a）の測定]

触針式3次元表面粗さ計として、小坂研究所（株）製SE-3AK型機およびSPA-11型機を用い、カットオフ値0.8mm、Wx=20mm、Wy=8mm、従ってSa=160mm²の条件で求めた。なお、X軸方向のデータ処理としてはサンプリングを500点行い、Y軸方向の走査としては、17
25 線以上行った（単位：μm）。

【0059】

[オフセット印刷適性]

明製作所（株）製RI試験機にてオフセット印刷適性を評価した。感熱記録

材料の表面に水を薄く付けた後、インキにトランスG藍ノーマル（大日本インキ化学工業（株）製）を0.4cc用いて印刷し、インキの着いた状態を目視で判断した。目視によるインキ着き状態の評価は、以下の指標によった。

- 1：インキ着きが非常に良好で、オフセット印刷適性に優れる。
- 5 2：インキ着きが良好で、オフセット印刷適性が良好。
- 3：インキ着きが良く、オフセット印刷を行うのに実用上問題ない。
- 4：インキ着きが悪く、オフセット印刷を行うのに実用上問題がある。
- 5：殆どインキが着かず、オフセット印刷が実用上不可である。

【0060】

10 [表面強度]

明製作所（株）製RI試験機にて表面強度を評価した。感熱記録材料表面をタックNo. 10の墨インキで数回重ね刷りをし、印刷面のピッキング（感熱記録材料表面の剥離）を目視で評価した。評価は、以下の指標によった。

- 1：剥離がほとんどない。
- 15 2：剥離が僅かにあるが実用上問題ない。
- 3：剥離がややあるものの、実用上問題ない。
- 4：剥離が多く、実用上問題である。
- 5：剥離が非常に多く、実用上不可である。

【0061】

20 [感熱印字発色性]

- 大倉電機（株）製ファクシミリ試験器TH-PMDを用いて印字テストを行った。ドット密度8ドット/mm、ヘッド抵抗1681オームのサーマルヘッドを使用し、ヘッド電圧21V、印字パルス幅1.4ミリ秒で通電して印字し、光学濃度をマクベスRD-918型反射濃度計で測定した。数値の大きい方が
- 25 感熱印字発色性に優れ、実用上0.7以上が好ましい。

【0062】

<感熱記録層用分散液、保護層用分散液の調整>

以下の方法により、実施例および比較例で用いた感熱記録層用分散液A、B、C、D及び保護層用分散液1、2、3を調製した。

【0063】

(感熱記録層用分散液)

(分散液A)

- 染料前駆体として3-(N,N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-アニ
5 リノフルオラン200gを、10%ポリビニルアルコール水溶液200g、水
600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が1 μ mになるまで粉
砕して、分散液Aを得た。

【0064】

(分散液B)

- 10 電子受容性化合物として2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン
400gを、10%ポリビニルアルコール水溶液400g、水200gの混合
物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が1 μ mになるまで粉碎して、分散液
Bを得た。

【0065】

- 15 (分散液C)

熱可塑性化合物として2-ベンジルオキシナフタレン400gを、10%ポ
リビニルアルコール水溶液400g、水200gの混合物中に分散し、ビーズ
ミルで平均粒子径が1 μ mになるまで粉碎して、分散液Cを得た。

【0066】

- 20 (分散液D)

顔料として炭酸カルシウム(白石工業(株)製 Brilliant 15)
200gを、0.5%ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液800gに混合し、
ホモミキサーで10分間分散して、分散液Dを得た。

【0067】

- 25 (保護層用分散液の調整)

(分散液1)

JIS-K-5101によって測定した吸油量が260ml/100gで
ある非晶質シリカ(水澤化学工業(株)製、ミズカシルP-707)100g
を0.5%ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液900gに混合し、ホモミキサ

ーで10分間分散して、分散液1を得た。

【0068】

(分散液2)

- 5 JIS-K-5101によって測定した吸油量が90ml/100gの炭酸カルシウム(白石工業(株)製、カルライト-SA)200gを0.5%ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液800gに混合し、ホモミキサーで10分間分散して、分散液2を得た。

【0069】

(分散液3)

- 10 JIS-K-5101によって測定した吸油量が115ml/100gの非晶質シリカ(水澤化学工業(株)製、ミズカシルP-603)100gを0.5%ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液900gに混合し、ホモミキサーで10分間分散して、分散液3を得た。

【0070】

15 実施例1

(A) 感熱塗工用紙の作製

秤量40g/m²の上質紙を支持体として、これに下記の配合よりなるアンダーシート層用塗工液を、固形分塗工量として9g/m²になる様にエアナイフ塗工、乾燥して、感熱塗工用紙を作製した。

- | | | |
|----|---------------------------|------|
| 20 | 焼成カオリン(エンゲルハード社製 アンシレックス) | 100部 |
| | 50%スチレンブタジエン系ラテックス水分散液 | 24部 |
| | 水 | 200部 |

【0071】

(B) 感熱記録層塗液の調製

- 25 分散液A~Dを用い、各々の素材を下記に示す割合で混合し、十分攪拌して感熱記録層塗液を調製した。

- | | |
|------|-----|
| 分散液A | 20部 |
| 分散液B | 15部 |
| 分散液C | 15部 |

分散液 D	25 部
10%ポリビニルアルコール（日本合成化学工業（株）製 GM-14L の水溶液）	30 部
水	30 部

5 【0072】

(C) 保護層塗液の調製

- アクリロニトリルを必須成分とし、かつガラス転移点（ T_g ）が -12°C であるコアと、アクリルアミドを必須成分とし、かつ T_g が 205°C であるシェ
- 10 ンを有する水分散性の固形分 20% のコア-シェル型アクリル系エマルジョン（以下、これを 20% コア-シェル型アクリル系エマルジョン（Z）と称する）と各々の素材を下記に示す割合で混合し、十分攪拌して保護層塗液を調製した。また、別途保護層の組成を表 1 に示す。

20% コア-シェル型アクリル系エマルジョン（Z）	50 部
分散液 1	150 部
15 40% ステアリン酸亜鉛水分散液	6 部
水	250 部

【0073】

(感熱記録材料の作製)

- (A) で作製した感熱塗工用紙上に、(B) で調製した感熱記録層塗液を、
- 20 染料前駆体塗工量が 0.3 g/m^2 となる様にエアナイフ塗工、乾燥後、(C) で調製した保護層塗液を感熱記録層上に塗工量 5 g/m^2 になるようにエアナイフ塗工、乾燥、スーパーカレンダー処理し、感熱記録材料を作製した。

【0074】

- 上記の方法により得られた感熱記録材料において、プリストー法による水の
- 25 転移量、接触角、中心面平均粗さ（ SR_a ）、オフセット印刷適性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0075】

実施例 2

保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 1 と同様にして

感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 2 に示す。

	20% コア-シェル型アクリル系エマルジョン (Z)	25 部
	分散液 2	75 部
5	40% ステアリン酸亜鉛水分散液	6 部
	水	270 部

【0076】

実施例 3

10 保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 2 に示す。

	20% コア-シェル型アクリル系エマルジョン (Z)	25 部
	10% 完全ケン化ポリビニルアルコール (日本合成工業(株)製 NL-05 の水溶液)	50 部
15	分散液 2	50 部
	40% ステアリン酸亜鉛水分散液	6 部
	水	240 部

【0077】

比較例 1

20 保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 2 に示す。

	15% ポリアクリルアミド系樹脂 (ハリマ化成(株)製ハリコート BI-736)	67 部
25	分散液 2	25 部
	40% ステアリン酸亜鉛水分散液	6 部
	水	190 部

【0078】

比較例 2

保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 2 に示す。

	20%コア-シェル型アクリル系エマルジョン (Z)	25部
5	10%完全ケン化ポリビニルアルコール (日本合成工業(株)製 NL-05 の水溶液)	50部
	分散液 2	25部
	40%ステアリン酸亜鉛水分散液	6部
	水	185部

10 【0079】

比較例 3

保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 2 に示す。

15	20%コア-シェル型アクリル系エマルジョン (Z)	50部
	分散液 1	50部
	40%ステアリン酸亜鉛水分散液	6部
	水	185部

【0080】

20 比較例 4

保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 2 に示す。

	15%ポリアクリルアミド系樹脂	
25	(ハリマ化成(株)製 ハリコートBI-736)	67部
	分散液 1	10部
	40%ステアリン酸亜鉛水分散液	6部
	水	210部

【0081】

表 1

保護層の組成(部)											その他		
	水分散性樹脂	水溶性樹脂			水溶性樹脂+顔料			架橋剤			水	塗工量	
		10%完全エポキシ樹脂	15%ポリブタジエン樹脂	10%珪素変性ポリブタジエン樹脂	分散液1	分散液2	分散液3	高分子型(変性アミン系)	高分子型(変性アミン系)	低分子型(アミン系)			低分子型(アミン系)
実施例1	50				150						6	250	5 g/m ²
実施例2	25					75					6	270	↑
実施例3	25	50				50					6	240	↑
比較例1			67			25					6	190	↑
比較例2	25	50				25					6	185	↑
比較例3	50				50						6	185	↑
比較例4			67		10						6	210	↑
実施例4					実施例1と同じ							2 g/m ²	
実施例5					実施例2と同じ							↑	
実施例6					実施例3と同じ							↑	
実施例7		100			150						6	200	↑
比較例5					比較例1と同じ							↑	
比較例6					比較例2と同じ							↑	
比較例7					比較例3と同じ							↑	
比較例8					比較例4と同じ							↑	
比較例9	50				10						6	157	↑
比較例10	50				350						6	384	↑
比較例11		25			200			1			12.5	224	0.5 g/m ²
比較例12	50	400					400				25	791	2 g/m ²
実施例8				150		25		4			6	210	↑
実施例9				150		25		2			6	210	↑
実施例10				150	50			2			6	185	↑
実施例11				150		25			2.2	2	6	218	↑
実施例12				150	50			2		0.8	6	189	↑
実施例13				150	50			10			6	210	↑
実施例14				150	50			10			6	194	↑
比較例13				150		25					6	192	↑
比較例14				150		5		2			6	163	↑
比較例15				150		150		2			6	501	↑
実施例15					実施例4と同じ							↑	
実施例16					実施例8と同じ							↑	

【0082】

表 2

	ブリストー法 による水の転 移量 (ml/m ²)	接 触 角 (°)	中心面平 均粗さ (S R a) (μm)	顔料の吸油 量 (ml / 100 g)	オフセッ ト印刷適 性
実施例 1	8.4	72.2	0.72	260	1
実施例 2	7.1	62.3	0.61	90	2
実施例 3	9.1	75.6	0.58	90	3
比較例 1	2.8	47.6	0.51	90	5
比較例 2	2.8	58.9	0.61	90	4
比較例 3	2.4	54.3	0.66	260	4
比較例 4	2.0	45.0	0.49	260	5

【0083】

- 表 1 および表 2 より明らかなごとく、実施例 1～3 と比較例 1～4 の比較に
 5 より、感熱記録層、保護層を順次設けた感熱記録材料において、保護層表面の
 ブリストー法による接触時間 150ms における水の転移量を 3ml/m²
 ～15ml/m²とし、かつ保護層表面と水との接触角を 60°～100°と
 することによってオフセット印刷適性が良好となることが分かる。

【0084】

- 10 また実施例 1、2 と実施例 3 の比較により、保護層表面の触針式 3 次元表面
 粗さ計を用いて測定されるカットオフ値 0.8mm での塗工方向の中心面平均
 粗さ (S R a) が 0.6μm～2μm とすることでオフセット印刷適性が良好
 となり、更に実施例 1 と 2 の比較により、保護層中に J I S - K - 5 1 0 1 に
 よって測定した吸油量が 200ml/100g～350ml/100g の顔
 15 料成分を含有させることによってオフセット印刷適性がより良好となる効果
 があることが分かる。

【0085】

実施例 4

実施例 1 の (C) で調整した保護層塗液を感熱記録層上に 2 g/m^2 となるようにエアナイフ塗工、乾燥、スーパーカレンダー処理した以外は、すべて実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

- 5 保護層塗液の組成を表 1 に、評価結果を表 3 に示す。なお、本実施例以降の各実施例、比較例においては、評価内容としてブリストー法による水の転移量、接触角、中心面平均粗さ、顔料の吸油量、オフセット印刷適性の評価に加え、表面強度、感熱印字発色性の評価も行った。

【0086】

実施例 5

- 10 保護層塗液として実施例 2 の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 3 に示す。

【0087】

実施例 6

- 15 保護層塗液として実施例 3 の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 3 に示す。

【0088】

実施例 7

- 20 保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 3 に示す。

10%完全ケン化ポリビニルアルコール		
(日本合成化学工業(株)製 NL-05 の水溶液)		100部
25 分散液 1		150部
40%ステアリン酸亜鉛水分散液		6部
水		200部

【0089】

比較例 5

保護層塗液として比較例 1 の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様に
して感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料
の評価結果を表 3 に示す。

【0090】

5 比較例 6

保護層塗液として比較例 2 の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様に
して感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料
の評価結果を表 3 に示す。

【0091】

10 比較例 7

保護層塗液として比較例 3 の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様に
して感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料
の評価結果を表 3 に示す。

【0092】

15 比較例 8

保護層塗液として比較例 4 の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様に
して感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料
の評価結果を表 3 に示す。

【0093】

20 比較例 9

保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様にし
て感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の
評価結果を表 3 に示す。

	20%コア-シェル型アクリル系エマルジョン (Z)	50部
25	分散液 1	10部
	40%ステアリン酸亜鉛水分散液	6部
	水	157部

【0094】

比較例 10

保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 3 に示す。

	20% コアーシェル型アクリル系エマルジョン (Z)	50 部
5	分散液 1	350 部
	40% ステアリン酸亜鉛水分散液	6 部
	水	384 部

【0095】

比較例 1 1

- 10 保護層塗液として以下の配合を用い、かつ調整した保護層塗液を感熱記録層上に 0.5 g/m^2 となるようにエアナイフ塗工、乾燥、スーパーカレンダー処理した以外は、すべて実施例 4 と同様にて感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 3 に示す。

	10% 完全ケン化ポリビニルアルコール	
15	(日本合成工業 (株) 製 NL-5 の水溶液)	2.5 部
	分散液 1	200 部
	ポリアミドアミンを主鎖とする高分子型架橋剤 (25%)	
	(日本 PMC (株) 製 WS-547)	1 部
	40% ステアリン酸亜鉛水分散液	12.5 部
20	水	224 部

【0096】

比較例 1 2

- 25 保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様にて感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 3 に示す。

	10% 完全ケン化ポリビニルアルコール	400 部
	20% コアーシェル型アクリル系エマルジョン (Z)	50 部
	分散液 3	400 部
	40% ステアリン酸亜鉛水分散液	25 部

水

7 9 1 部

【0097】

表1および表3より明らかなごとく、実施例4～7と比較例5～12の比較により、感熱記録層、保護層を順次設けた感熱記録材料において、保護層表面のブリストー法による接触時間150msにおける水の転移量を3ml/m²～15ml/m²とし、かつ保護層表面と水との接触角を60°～100°とすることによって良好なオフセット印刷適性と好適な表面強度が得られることが分かる。

【0098】

また、実施例5と6との比較により、保護層表面の触針式3次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値0.8mmでの塗工方向の中心面平均粗さ(SRa)を0.6μm以上とすることでオフセット印刷適性が良好となり、更に実施例4と5との比較により、該保護層中にJIS-K-5101によって測定した吸油量が200ml/100g以上の顔料成分を含有させることによってオフセット印刷適性がより良好となることが分かる。

【0099】

実施例7は実施例4で水分散性樹脂に代えて完全ケン化ポリビニルアルコールを用いた場合であり、ほぼ同様の特性を示したが、目視での詳細な評価では実施例4の方がオフセット印刷適性と表面強度がやや良好であった。

20 【0100】

実施例8

保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例4と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表1に、得られた感熱記録材料の評価結果を表3に示す。

25 10%珪素変性ポリビニルアルコール

(信越化学(株)製R1130)

150部

分散液2

25部

40%ステアリン酸亜鉛水分散液

6部

グリシジル基を有し、ポリアミドアミンを主鎖とする高分子型架橋剤(25%)

(日本PMC (株) 製 WS-547)	4 部
アルデヒド基を有する低分子型架橋剤 (40%) (グレオキザール)	2 部
水	210 部

【0101】

5 実施例 9

保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 3 に示す。

10	10%珪素変性ポリビニルアルコール (信越化学 (株) 製 R1130)	150 部
	分散液 2	25 部
	40%ステアリン酸亜鉛水分散液	6 部
	グリシジル基を有し、ポリアミドアミンを主鎖とする高分子型架橋剤 (25%) (日本PMC (株) 製 WS-547)	2 部
15	アルデヒド基を有する低分子型架橋剤 (40%) (グレオキザール)	2 部
	水	210 部

【0102】

実施例 10

保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 3 に示す。

20	10%珪素変性ポリビニルアルコール (信越化学 (株) 製 R1130)	150 部
	分散液 1	50 部
25	40%ステアリン酸亜鉛水分散液	6 部
	グリシジル基を有し、ポリアミドアミンを主鎖とする高分子型架橋剤 (25%) (日本PMC社製 WS-547)	2 部
	アルデヒド基を有する低分子型架橋剤 (40%) (グレオキザール)	2 部
	水	185 部

【0103】

実施例 11

保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評

5 価結果を表 3 に示す。

10 %珪素変性ポリビニルアルコール

(信越化学(株)製 R 1 1 3 0)

1 5 0 部

分散液 2

2 5 部

40 %ステアリン酸亜鉛水分散液

6 部

10 変性アミン系樹脂を主成分とする高分子型架橋剤 (45 %)

(住友化学工業(株)製 Sumirez Resin SPI-102A) 2. 2 部

アルデヒド基を有する低分子型架橋剤 (40 %) (グレオキザール) 2 部

水

2 1 8 部

【0104】

15 実施例 12

保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 3 に示す。

10 %珪素変性ポリビニルアルコール

20 (信越化学(株)製 R 1 1 3 0)

1 5 0 部

分散液 1

5 0 部

40 %ステアリン酸亜鉛水分散液

6 部

グリシジル基を有し、ポリアミドアミンを主鎖とする高分子型架橋剤 (25 %)

(日本PMC(株)製 WS-547)

2 部

25 グアナミン基を有する低分子型架橋剤 (100 %) (アセトグアナミン)

0. 8 部

水

1 8 9 部

【0105】

実施例 13

保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 3 に示す。

	10 %珪素変性ポリビニルアルコール (信越化学社製 R 1 1 3 0)	1 5 0 部
5	分散液 1	5 0 部
	40 %ステアリン酸亜鉛水分散液	6 部
	グリシジル基を有し、ポリアミドアミンを主鎖とする高分子型架橋剤 (25 %)	
	(日本 PMC (株) 製 WS-547)	1 0 部
	アルデヒド基を有する低分子型架橋剤 (40 %) (グレオキザール)	2 部
10	水	2 1 0 部

【0106】

実施例 1 4

保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 3 に示す。

	10 %珪素変性ポリビニルアルコール	
	(信越化学 (株) 製 R 1 1 3 0)	1 5 0 部
	分散液 1	5 0 部
	40 %ステアリン酸亜鉛水分散液	6 部
20	グリシジル基を有し、ポリアミドアミンを主鎖とする高分子型架橋剤 (25 %)	
	(日本 PMC (株) 製 WS-547)	1 0 部
	アルデヒド基を有する低分子型架橋剤 (40 %) (グレオキザール)	5 部
	水	1 9 4 部

【0107】

25 比較例 1 3

保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 3 に示す。

10 %珪素変性ポリビニルアルコール

(信越化学(株)製 R 1 1 3 0)	1 5 0 部
分散液 2	2 5 部
4 0 % ステアリン酸亜鉛水分散液	6 部
水	1 9 2 部

5 【 0 1 0 8 】

比較例 1 4

保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 3 に示す。

10	1 0 % 珪素変性ポリビニルアルコール (信越化学(株)製 R 1 1 3 0)	1 5 0 部
	分散液 2	5 部
	4 0 % ステアリン酸亜鉛水分散液	6 部
	グリシジル基を有し、ポリアミドアミンを主鎖とする高分子型架橋剤(2 5 %)	2 部
15	(日本 PMC (株) 製 WS-5 4 7)	2 部
	アルデヒド基を有する低分子型架橋剤(4 0 %)(グレオキザール)	2 部
	水	1 6 3 部

【 0 1 0 9 】

比較例 1 5

20	保護層塗液として以下の配合を用いた以外は、すべて実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 3 に示す。
----	---

	1 0 % 珪素変性ポリビニルアルコール (信越化学(株)製 R 1 1 3 0)	1 5 0 部
25	分散液 2	1 5 0 部
	4 0 % ステアリン酸亜鉛水分散液	6 部
	グリシジル基を有し、ポリアミドアミンを主鎖とする高分子型架橋剤(2 5 %)	2 部
	(日本 PMC (株) 製 WS-5 4 7)	2 部
	アルデヒド基を有する低分子型架橋剤(4 0 %)(グレオキザール)	2 部

水

5 0 1 部

【0 1 1 0】

実施例 1 5

- 5 保護層塗液を感熱記録層上に塗工、乾燥後、スーパーカレンダー処理をしなかった以外は、すべて実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 3 に示す。

【0 1 1 1】

実施例 1 6

- 10 保護層塗液を感熱記録層上に塗工、乾燥後、スーパーカレンダー処理をしなかった以外は、すべて実施例 8 と同様にして感熱記録材料を得た。保護層塗液の組成を表 1 に、得られた感熱記録材料の評価結果を表 3 に示す。

【0 1 1 2】

(以下余白)

表 3

	フ・リストー 法による 水の転移 量 (ml/m ²)	接触角 (°)	中心面平 均粗さ (SRa) (μm)	顔料の 吸油量 ml/ 100g)	オフセット 印刷 適性	表面 強度	感熱 印字 発色性
実施例 4	8. 1	71. 8	0. 72	260	1	3	0. 84
実施例 5	6. 8	64. 8	0. 62	90	2	3	0. 82
実施例 6	8. 4	71. 7	0. 55	90	3	2	1. 02
実施例 7	9. 6	68. 0	0. 75	260	1	3	0. 87
比較例 5	4. 8	43	0. 42	90	4	5	1. 11
比較例 6	3. 1	56. 6	0. 54	90	4	4	0. 98
比較例 7	2. 2	61	0. 52	260	4	3	0. 93
比較例 8	2. 4	50. 2	0. 42	260	5	5	1. 10
比較例 9	2. 1	75. 3	0. 33	260	4	3	1. 02
比較例 10	8. 2	58. 3	0. 69	260	2	5	0. 54
比較例 11	5	54. 3	0. 64	260	1	4	0. 65
比較例 12	5. 2	50. 9	0. 58	115	3	4	1. 15
実施例 8	5. 0	75. 0	0. 69	90	1	1	1. 18
実施例 9	6. 3	70. 4	0. 66	90	1	1	1. 17
実施例 10	7. 6	67. 3	0. 66	260	1	1	1. 06
実施例 11	7. 8	60. 8	0. 64	90	2	2	1. 16
実施例 12	6. 7	69. 3	0. 68	260	1	1	0. 89
実施例 13	3. 2	81. 5	0. 63	260	1	2	0. 96
実施例 14	7. 0	61. 7	0. 63	260	1	2	0. 94
比較例 13	7. 1	35. 3	0. 64	90	5	2	0. 98
比較例 14	6. 3	39. 2	0. 63	90	5	1	0. 89
比較例 15	8. 4	28. 9	0. 72	90	3	4	0. 71
実施例 15	11. 0	63. 1	1. 28	260	3	2	0. 71
実施例 16	8. 3	64. 6	1. 46	90	2	1	0. 78

【0113】

表1、表3より明らかなごとく、実施例9と実施例11の比較により、保護層中の樹脂として、珪素変性ポリビニルアルコールを用い、かつ保護層中の樹脂の固形分に対して、グリシジル基を含有し主鎖がポリアミドアミンである高分子型の架橋剤を2質量%～10質量%、およびアルデヒド基を有する低分子型の架橋剤を2質量%～8質量%用いることによってもオフセット印刷適性が良好となる効果があることが分かる。更に、実施例10と実施例12とを比較することにより、オフセット印刷適性と表面強度が同程度の場合であっても、感熱印字発色性効果が異なることが分かる。

- 10 なお、実施例9と実施例10は、オフセット印刷適性評価でのインキ付きは1であるが、目視での詳細な評価では高吸油量の顔料を用いた実施例10の方が良好であった。

【0114】

また、実施例9と比較例14、比較例15との比較により、保護層中の樹脂として珪素変性ポリビニルアルコールを用い、かつ高分子型の架橋剤および低分子型の架橋剤を含有していても、表面接触角が60度より低いとオフセット印刷適性が悪化することが分かる。

【0115】

- 20 更に、実施例4と実施例15、実施例8と実施例16との比較により、中心面平均粗さが1 μ mより小さい実施例4、実施例8では中心面平均粗さが1 μ mより大きい実施例15、16に比較してオフセット印刷適性が良好であることが分かる。

【0116】

【発明の効果】

- 25 以上、明らかなように、支持体上に感熱記録層、顔料成分および樹脂を含有する保護層を順次設けた感熱記録材料において、保護層表面のプリスト一法による接触時間150msにおける水の転移量と、保護層表面と水との接触角を所定範囲とした場合、更に、保護層表面の触針式3次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値0.8mmでの塗工方向の中心面平均粗さ(SRa)

を所定範囲とした場合に、オフセット印刷適性に優れ、好適な表面強度や感熱印字発色性を有する保護層を備えた感熱記録材料を得ることが可能になる。

【0117】

また、保護層中に J I S - K - 5 1 0 1 によって測定した吸油量が 2 0 0 m
5 l / 1 0 0 g ~ 3 5 0 m l / 1 0 0 g の顔料成分を含有する場合、保護層の樹脂として水分散性樹脂か無変性ポリビニルアルコールを用い、保護層の全固形分に対して 4 0 質量% ~ 7 0 質量% の顔料成分を含有することにより、より良好な効果を有することが可能となる。

更に、該保護層中の樹脂として、珪素変性ポリビニルアルコールを用い、か
10 つ該保護層に高分子型の架橋剤、好ましくはグリシジル基を有し、主鎖がポリ
アミドアミンである高分子型の架橋剤、および低分子型架橋剤、好ましくはアル
デヒド基を有する低分子型の架橋剤を含有し、特に各々を樹脂の固形分に対
して 2 質量% ~ 1 0 質量%、および 2 質量% ~ 8 質量% 用い、更に上記保護層
中に保護層の全固形分に対して 1 0 質量% ~ 5 0 質量% の顔料を含有するこ
15 とによって更に、良好な効果を得ることが可能になる。

【0118】

産業上の利用可能性

本発明の感熱記録材料は平版オフセット印刷適性に優れ、各種の記録紙として有用である。

請求の範囲

1. 支持体上に、熱により発色する感熱記録層、顔料および樹脂を含有する保護層を順次設けた感熱記録材料において、前記保護層表面のプリストー法による接触時間 150 ms における水の転移量が $3 \text{ ml/m}^2 \sim 15 \text{ ml/m}^2$ であり、かつ前記保護層表面と水との接触角が $60^\circ \sim 100^\circ$ であることを特徴とするオフセット印刷用感熱記録材料。
- 5 2. 前記保護層表面のプリストー法による接触時間 150 ms における水の転移量が $7 \text{ ml/m}^2 \sim 10 \text{ ml/m}^2$ である、請求項 1 記載の感熱記録材料。
- 10 3. 前記保護層表面と水との接触角が $70^\circ \sim 90^\circ$ である、請求項 1 記載のオフセット印刷用感熱記録材料。
4. 前記保護層表面の触針式 3 次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値 0.8 mm での塗工方向の中心面平均粗さ (SRa) が $0.6 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ である、請求項 1 記載のオフセット印刷用感熱記録材料。
- 15 5. 前記保護層表面の触針式 3 次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値 0.8 mm での塗工方向の中心面平均粗さ (SRa) が $0.6 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ である、請求項 1 記載のオフセット印刷用感熱記録材料。
6. 前記保護層が JIS-K-5101 によって測定した吸油量が $200 \text{ ml/100 g} \sim 350 \text{ ml/100 g}$ である顔料を含有する、請求項 1 記載の
- 20 オフセット印刷用感熱記録材料。
7. 前記保護層が JIS-K-5101 によって測定した吸油量が $250 \text{ ml/100 g} \sim 300 \text{ ml/100 g}$ である顔料を含有する、請求項 1 記載のオフセット印刷用感熱記録材料。
8. 前記保護層中の樹脂が水分散性樹脂および無変性ポリビニルアルコール
- 25 の少なくとも一種であり、前記保護層の全固形分に対して 40 質量%~70 質量%の顔料を含有する、請求項 1、2、4、6 の何れかに記載のオフセット印刷用感熱記録材料。
9. 前記保護層表面のプリストー法による接触時間 150 ms における水の転移量 $7 \text{ ml/m}^2 \sim 10 \text{ ml/m}^2$ であり、前記保護層表面と水との接触角

- が $70^{\circ} \sim 90^{\circ}$ であり、かつ前記保護層表面の触針式 3 次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値 0.8 mm での塗工方向の中心面平均粗さ (S R a) が $0.7 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ であり、かつ前記保護層中の樹脂が水分散性樹脂及び無変性ポリビニルアルコールの少なくとも一種であり、J I S - K - 5
- 5 1 0 1 によって測定した吸油量が $250 \text{ ml} / 100 \text{ g} \sim 300 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ である顔料を前記保護層の全固形分に対して 40 質量% \sim 70 質量%含有する、請求項 1 記載のオフセット印刷用感熱記録材料。
- 1 0 . 前記保護層中の樹脂が珪素変性ポリビニルアルコールであり、かつ保護層が高分子型架橋剤および低分子型架橋剤を含有する、請求項 1 記載のオフ
- 10 セット印刷用感熱記録材料。
- 1 1 . 前記高分子型架橋剤がグリシジル基を含有し、主鎖がポリアミドアミンである、請求項 1 0 記載のオフセット印刷用感熱記録材料。
- 1 2 . 前記低分子型架橋剤がアルデヒド基を有する化合物である、請求項 1
- 15 0 記載のオフセット印刷用感熱記録材料。
- 1 3 . 前記高分子型架橋剤がグリシジル基を含有し、主鎖がポリアミドアミンであり、かつ前記低分子型架橋剤がアルデヒド基を有する化合物である、請求項 1 0 記載のオフセット印刷用感熱記録材料。
- 1 4 . 前記高分子型架橋剤を前記保護層中の樹脂の固形分に対して 2 質量% \sim 10 質量%含有し、前記低分子型架橋剤を前記保護層中の樹脂の固形分に対して 2 質量% \sim 8 質量%含有する、請求項 1 3 記載のオフセット印刷用感熱記録材料。
- 20 1 5 . 前記保護層表面の触針式 3 次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値 0.8 mm での塗工方向の中心面平均粗さ (S R a) が $0.6 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ である、請求項 1 0 記載のオフセット印刷用感熱記録材料。
- 25 1 6 . 前記保護層中に前記保護層の全固形分に対して 10 質量% \sim 50 質量%の顔料を含有する、請求項 1 0 記載のオフセット印刷用感熱記録材料。
- 1 7 . 前記保護層表面のブリストー法による接触時間 150 ms における水の転移量が $3 \text{ ml} / \text{m}^2 \sim 10 \text{ ml} / \text{m}^2$ であり、かつ前記保護層表面と水との接触角が $70^{\circ} \sim 90^{\circ}$ であり、かつ前記保護層表面の触針式 3 次元表面粗

さ計を用いて測定されるカットオフ値 0.8 mm での塗工方向の中心面平均粗さ(SRa)が $0.6\text{ }\mu\text{ m}$ ～ $2\text{ }\mu\text{ m}$ であり、かつ前記保護層が前記保護層の全固形分に対して $10\text{ 質量}\%$ ～ $50\text{ 質量}\%$ の顔料を含有する、請求項13記載のオフセット印刷用感熱記録材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B41M5/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B41M5/26-5/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 587139 A2 (MITSUBISHI PAPER LTD.), 16 March, 1994 (16.03.94), Full text & JP 6-92047 A & JP 6-171237 A	1-3
X	JP 6-206376 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 26 July, 1994 (26.07.94), Full text (Family: none)	1-3
X	JP 4-14481 A (Oji Paper Co., Ltd.), 20 January, 1992 (20.01.92), Full text (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 July, 2003 (02.07.03)Date of mailing of the international search report
15 July, 2003 (15.07.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03873

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-169291 A (Ricoh Co., Ltd.), 29 June, 1990 (29.06.90), Full text (Family: none)	1-3
X	JP 4-82777 A (Oji Paper Co., Ltd.), 16 March, 1992 (16.03.92), Full text (Family: none)	1-3
X	JP 9-86047 A (Toagosei Co., Ltd.), 31 March, 1997 (31.03.97), Full text (Family: none)	1-3
X	JP 7-137442 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 30 May, 1995 (30.05.95), Full text (Family: none)	1-3
X	JP 7-149048 A (New Oji Paper Co., Ltd.), 13 June, 1995 (13.06.95), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 9-142018 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 03 June, 1997 (03.06.97), Full text (Family: none)	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03873

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-3

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03873

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

The features common to all the claims 1-17 are, as recited in claim 1, "thermal recording material comprising a support and, superimposed thereon in sequence, a thermal recording layer capable of color formation by heat and a protective layer containing a pigment and a resin" (feature 1), "transition amount of water, as measured on the surface of the protective layer at a contact time of 150 ms according to the Bristow's method, of 3 to 15 ml/m²" (feature 2), "angle of contact between protective layer surface and water of 60 to 100°" (feature 3) and "thermal recording material for offset printing" (feature 4).

The features 1 and 4, without need to cite references, are publicly known matter, but any literature that clearly describes satisfying the features 2 and 3 cannot be found.

However, the features 2 and 3 only describe results of property measurement, and, since ink absorptivity and contact angle are duly to be regulated for imparting offset printability, it is considered that they are descriptions of numeric values optimized for offset printability.

In this connection, the references EP 587139 A2 (MITSUBISHI PAPER, LTD) 1994. 03. 16 and JP 6-206376 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.) 1994. 07. 26 disclose the feature 1 and having offset printability. Moreover, inasmuch as containing not only a core/shell type water dispersible resin common to those of Examples 1-3 of the description but also a pigment and zinc stearate and exhibiting excellent offset printability are taught thereby, it is considered that the probability of substantially satisfying the requirements of features 2 and 3 would be extremely high.

Hence, it cannot be recognized that a novel constitution is made by the features 2 and 3.

Consequently, the constitution recited in claim 1 does not emerge from the state of prior art. Accordingly, these common features (constitution of claim 1) are not special technical features within the meaning of PCT Rule13.2, second sentence.

Therefore, there is no feature common to all the claims 1-17.

Since in the claims 1-3, 4-5, 6-7, 8-9 and 10-17 there exists no other common feature which can be considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule13.2, second sentence, no technical relationship within the meaning of PCT Rule13 between the different inventions can be seen.

Therefore, the invention group of claims 1-3, the invention group of claims 4 and 5, the invention group of claims 6 and 7, the invention group of claims 8 and 9 and the invention group of claims 10-17 do not satisfy the requirement of unity of invention.

Because additional search fee has not been paid, this Search Report has been prepared with respect to the invention of claims 1-3. Although claim 1 recites the generic concept over claims 4-17, the international search has not been made for claim 1 as having the aspect of generic concept. The technical features of claims 4-17 are not covered by the international preliminary examination.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ B41M5/26

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ B41M5/26-5/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 587139 A2 (MITSUBISHI PAPER, LTD) 1994. 03. 16, 全文 & JP 6-92047 A & JP 6-171237 A	1-3
X	JP 6-206376 A (三菱製紙株式会社) 1994. 07. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 4-14481 A (王子製紙株式会社) 1992. 01. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 02.07.03

国際調査報告の発送日

15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
伊藤 裕美

2H 9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2-169291 A (株式会社リコー) 1990. 06. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-3
X	J P 4-82777 A (王子製紙株式会社) 1992. 03. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-3
X	J P 9-86047 A (東亜合成株式会社) 1997. 03. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-3
X	J P 7-137442 A (三菱製紙株式会社) 1995. 05. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-3
X	J P 7-149048 A (新王子製紙株式会社) 1995. 06. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	J P 9-142018 A (三菱製紙株式会社) 1997. 06. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-3

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1 - 3

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲1-17のすべてに共通の事項は、請求の範囲1に記載されている、「支持体上に、熱により発色する感熱記録層、顔料及び樹脂を含有する保護層を順次設けた感熱記録材料において」（事項1）、「前記保護層表面のプリストー法による接触時間150msにおける水の転移量が $3\text{ ml/m}^2 \sim 15\text{ ml/m}^2$ であり」（事項2）、「かつ保護層表面と水との接触角が $60^\circ \sim 100^\circ$ である」（事項3）、「オフセット印刷用感熱記録材料」（事項4）である。

ここで、事項1及び事項4は、文献を挙げるまでもなく、周知の事項であるが、事項2と事項3を、満たすことを明記した文献を、見いだすことはできていない。

しかしながら、事項2と事項3は、物性を測定した結果を記載したに過ぎず、オフセット印刷適性を付与するためには、インクの吸収性、接触角は、当然調整されるべきものであるから、オフセット印刷適性を最適化した数値を記載したものと認められる。

しかるに、文献EP 587139 A2 (MITSUBISHI PAPER, LTD) 1994. 03. 16、JP 6-206376 A (三菱製紙株式会社) 1994. 07. 26には、事項1及びオフセット印刷適性を有することが開示されてされており、明細書における実施例1-3と共通するものであるコアシェル型の水分散性樹脂の他、顔料、ステアリン酸亜鉛を有し、かつ、オフセット印刷適性が良好であることが示されている故に、実質的に、事項2及び3の要件を満たす蓋然性が極めて高いものと認められる。

よって、事項2及び3にもって、新規な構成とは認められない。

結果として、請求の範囲1に記載された構成は、先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項（請求の範囲1の構成）は特別な技術的特徴ではない。

それ故、請求の範囲1-17すべてに共通の事項はない。

請求の範囲1-3、4-5、6-7、8-9、10-17において、PCT規則第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通な事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

よって、請求の範囲1-3の発明群、4、5の発明群、6、7の発明群、8、9の発明群、10-17の発明群は、それぞれ単一性の要件を満たさない。

追加料金の支払いが無い場合、調査報告の作成は、請求の範囲1-3の発明について作成する。すなわち、請求の範囲1は、請求の範囲4-17の上位概念ではあるが、それらの特性を有するものとしては、国際調査を行っていない。請求の範囲4-17に記載の技術的特徴は、国際予備審査の対象とはならない。